

해동방법에 의한 냉동크릴의 불소이동

김길환 · 김동만 · 김영호 · 윤혜현

한국식품개발연구원 식품공학연구실

Fluoride Migration of Frozen Antarctic Krill According to Thawing Methods

Kil-Hwan Kim, Dong-Man Kim, Young-Ho Kim and Hye-Hyun Yoon
Food Science and Technology Lab., Korea Food Research Institute

Abstract

This study was purposed to elucidate the migration phenomenon of fluoride from the chitinous sections into the muscle flesh of the frozen krill during thawing. The fluoride content ratio between chitinous sections and muscle flesh in the frozen krill was 94.8:5.2. Among the several thawing methods used, migration velocity of fluoride was the highest in the krill thawed with microwave and the lowest in the krill thawed at low temperature (4°C). The migrated amount of fluoride after thawing was various depended upon the thawing methods, and the increased amount during thawing was 2-5 times higher than initial amount before thawing.

Key words: Antarctic krill, fluoride migration, thawing method

서 론

크릴(krill)체내의 불소농도는 크릴의 어획시기, 성숙 정도 및 암수에 따라 차이가 있으나, 일반적으로 1,000-2,500 ppm(건물기준)으로 알려져 있으며⁽¹⁾, 두흉부, 각피, 다리 등의 키틴질에 과량의 불소가 집적되어 있는 반면 육질의 불소농도는 낮은 것으로 발표되고 있다⁽²⁻⁵⁾. 이러한 불소농도 분포를 갖고 있는 크릴을 어획하여 상온에 그대로 방치시키거나 냉동저장을 하면, 사후의 여러 생화학적 변화와 더불어 키틴질에 집적된 불소가 육질로 이동되며, 영하 30°C에서도 불소의 이동은 진행되는 것으로 보고되고 있다⁽⁶⁻⁸⁾. 따라서 크릴체내에서의 불소이동은 냉동저장 중 뿐만 아니라 냉동크릴의 해동시에도 발생될 것으로 예상되었으며, 불소의 이동이 심하게 발생되어 불소농도가 높아진 크릴육질을 식용한다면 불소의 과량섭취시 야기되는 독성문제로 인하여^(9,10) 안전한 식품가공용 원료 및 식품으로서 크릴을 이용하기에는 문제점이 있을 것으로 생각되었다.

본 실험은 크릴육질을 식량자원으로 이용하기 위한 기초연구를 수행하고자, 크릴의 가공처리시 필수적 단계

인 해동과정에서, 키틴질 부위에 집적된 불소가 육질로 이동하는 현상을 해동방법에 따라 불소이동속도와 불소이동량을 조사하였으며, 그 결과를 토대로 냉동크릴의 최적해동방법을 검토하였다.

재료 및 방법

실험재료

남빙양크릴(*Euphausia superba*, Dana)은 수산청으로부터 생냉동블럭으로 분양받았으며, -75°C 이하로 유지되는 냉동고에 저장하면서 실험에 사용하였다. 생냉동블럭크릴은 전기톱으로 단시간내에 정육면체(5×5×5 cm³)의 균일한 형태로 절단, 분획하여 시료로 사용하였으며, 대조군은 냉동크릴시료를 냉동건조한 후 분쇄한 것을, 탈각대조군은 냉동건조 후 겹질, 두흉부 등의 키틴질부위를 제거하여 육질만 취해 분쇄한 것으로 사용하였다. 대조군과 탈각대조군의 일반성분조성은 A.O.A.C. 방법⁽¹¹⁾에 준하여 분석하여 Table 1에 나타냈다.

실험기구 및 장치

실험에 사용된 모든 기구는 폴리에틸렌 재질의 제품이었으며, 30% 질산용액으로 세척하고 2차 증류수로

Corresponding author: Kil-Hwan Kim, Food Sci., Technol. Lab., KFRI, 39-1, Haweolgokdong, Seongbukgu, Seoul 130-605, Korea

Table 1. Proximate composition of Antarctic krill
unit : % (wet wt. basis)

Antarctic krill Chemical composition	Control	Deshelled control
Moisture	6.7	6.7
Crude protein	65.3	76.0
Crude fat	7.8	8.5
Crude ash	7.2	1.3

재수세한 다음 건조시켜 사용하였다. 페트리접시는 폴리스티렌 재질의 직경 5 mm, 높이 1.2 mm 규격의 1회용제품을 구입하여 사용하였다. 불소이온전극은 fluoride ion selective electrode (Orion model 96-09-00)로서 pH meter(Fisher Accumet, model^R 750)에 연결하여 사용하였다.

불소이온측정용 표준용액 및 TISAB 용액 조제

표준용액⁽¹²⁾은 NaF 2.2102g을 2차 중류수에 용해시켜 1l로 희석한 용액을 용액 A(1,000 ppm F⁻)로 하고, 용액 A를 10ml 취하여 100ml로 희석한 용액을 용액 B(100 ppm F⁻), 용액 B를 10ml 취하여 100ml로 희석한 용액을 용액 C(10 ppm F⁻)로 하여, 이를 조합하여 10, 20, 50, 100 ppm 그리고 150 ppm의 표준용액을 제조하였다. TISAB(total ionic strength adjust buffer) 용액⁽¹³⁾은 균일한 배경이온강도를 조성하고, 시료내의 불소이온을 해리시키며, pH를 조절하기 위해 사용되는 원총용액으로서 조제방법은 다음과 같다. 58g의 NaCl과 4g의 CDTA(cyclohexylene dinitrilo tetraacetic acid)를 57ml의 빙초산과 500ml의 2차 중류수에 용해시킨 다음 5N NaOH 용액으로 pH를 5.0-5.5로 조정하여 중류수로 1l 되게 희석하였다.

총불소농도

Dabeka 등⁽¹⁴⁾의 microdiffusion 방법에 준하여 측

정하였다. 표준검량곡선은 각 표준용액 0.1 ml를 취하여 mV와 농도(ppmF⁻)와의 직선식으로 나타냈으며 각 시료의 불소농도는 표준검량곡선식에 의해 계산하였다.

냉동크릴의 해동

상온해동, 저온해동, 유수해동 및 초단파(micro-wave) 해동의 4가지 해동방법을 이용하여 해동시간에 따른 탈각크릴의 육질내 불소농도를 측정하였다.

상온해동은 냉동상태의 정육면체시료를 상온(25±1°C)의 공기 중에 방치하여 중심부온도가 19°C될 때까지 해동하였으며, 저온해동은 4°C 냉장고에서 중심부온도가 4°C에 도달될 때까지 해동하였다. 유수해동은 냉동크릴시료를 폴리에틸렌 주머니에 넣어 흐르는 수돗물(19°C)로 해동시키면서 중심부온도가 19°C에 도달될 때 해동완료시켰다. 초단파해동은 2,450 MHz, 500 W로 해동하였으며 중심부온도가 4°C될 때 해동을 끝마쳤다. 이상의 각 해동방법으로 해동된 시료들은, 해동 즉시 영하 75°C 냉동고에서 동결시켰으며 냉동건조된 육질의 불소농도를 측정하였다.

결과 및 고찰

상온해동시 불소농도 변화

Table 2는 상온에서 냉동크릴을 해동시켰을 경우의 육질내 불소농도 변화를 나타낸 값이다. 대조군으로 사용한 생냉동크릴과 탈각크릴의 불소농도는 건물기준으로 각각 1,920.4, 98.6 ppm 이었으며 전체 불소농도의 95% 수준인 1,821.8 ppm 이 육질 이외에 존재하여 Budzinski 등⁽¹⁵⁾의 보고와 마찬가지로 키틴질부위에 불소가 집적되어 있음을 보여주었다. 냉동크릴이 완전히 해동되어 중심부온도가 19°C로 되는데에는 180분이 소요되었으며, 해동시간이 경과될 때 크릴 전체에 함유된 불소농도는 일정한 수준이 유지되었으나, 탈각크릴 즉

Table 2. Changes of fluoride concentration in Antarctic krill muscle during thawing at room temperature

(unit : mgF / kg sample)

Thawing time (min)		0	30	60	90	120	160	180
Muscle	WB ^{a)}	17.0	50.3	64.2	61.3	67.4	89.9	93.4
	DB ^{b)}	98.6	292.7	373.3	356.6	391.9	522.7	543.6
Whole body	DB	1920.4	1906.4	1962.4	1893.7	1926.1	1902.8	1918.5

a) Wet weight basis

b) Dry weight basis

육질의 불소농도는 급격하게 증가하여 해동개시 180분 후에는 543.6 ppm을 나타내었는데 대조군의 불소농도인 98.6 ppm보다 5배 이상 높은 값이었다. 해동시간에 따른 육질내 불소농도 변화를 직선식으로 나타낼 때의 불소농도 증가속도는 $2.16 \text{ ppm F}^-/\text{min}$ ($r=0.937$)이었으며, 해동과정에서 육질내 불소농도변화가 극히 완만한 시간대(60-120분)가 있는 것으로 나타났다.

저온해동시 불소농도 변화

저온해동방법으로 냉동크릴의 중심부온도를 4°C 까지 해동시키는데 420분이 소요되었으며, Table 3에 나타낸 바와 같이, 해동시간이 경과됨에 따라 육질내 불소농도는 서서히 증가하여 해동개시 420분 후에는 238.4 ppm을 보였으나, 크릴의 각질부위와 육질부위에 함유된 총불소농도는 해동시간에 관계없이 일정수준을 나타냈다. 해동시간에 따른 육질내 불소농도 증가속도는 0.29 ppm F^-/min ($r=0.952$)로서 상온해동의 경우보다 증가속도는 완만하였으나 해동과정 중 불소농도가 일정 수준 유지된 시간대(160-300분)는 상온해동과 마찬가지로 존재하였다.

유수해동시 불소농도 변화

Table 4는 유수해동 시간에 따른 육질내 불소농도 변화를 나타낸 것으로, 상온해동 및 저온해동의 경우와 마찬가지로 해동시간이 경과하여도 크릴의 총불소농도는 거의 변화가 없었으나, 육질의 불소농도는 해동시간

이 경과됨에 따라 증가하여 해동개시 120분 후에는 해동전 탈각대조군의 불소농도보다 3배 정도가 높은 309.9 ppm으로 증가하였다.

냉동크릴의 중심부온도가 19°C 에 도달되기까지의 해동속도는 유수해동이 상온해동보다 빠르게 나타났으나, 해동완료 후 최종 불소농도는 상온해동이 유수해동보다 높게 나타나고 있어 크릴의 불소이동에 미치는 영향은 해동속도 뿐만 아니라 해동시간도 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되었다.

초단파해동시 불소농도 변화

초단파해동은 식품내부에 초단파가 직접 침투되어 내부의 원자나 분자를 이온화시키지 않고 쌍극자 진동에 의한 마찰열을 발생시켜 해동시키는 방법으로서⁽¹⁵⁾, 해동속도가 빠른 장점이 있지만 불균일한 온도구배 때문에 표면이 부분적으로 경화되는 단점도 지적되고 있다⁽¹⁶⁾.

Table 5는 냉동크릴을 초단파로 해동시킨 경우의 육질내 불소농도 변화를 나타낸 것으로, 4분 30초만에 냉동크릴 중심부온도가 4°C 까지 상승하였으며, 이 때 육질내의 불소농도는 233.5 ppm을 나타냈다. 초단파에 의한 해동시간과 육질내 불소농도 변화와의 상관계수는 $r=0.994$ 로서 높은 상관성을 보였으며, 불소이동 속도는 $30.3 \text{ ppm F}^-/\text{min}$ 로서 상온해동, 저온해동 및 유수해동에 비하여 빠르게 불소가 이동하는 것으로 나타났다. 그러나 냉동크릴의 중심부온도가 4°C 까지 해동

Table 3. Changes of fluoride concentration in Antarctic krill muscle during thawing at room temperature(4°C)

(unit : mg $\text{F}^-/\text{kg sample}$)

Thawing time (min)	0	80	160	240	300	360	420
Muscle	WB ^{a)}	17.0	21.4	29.8	30.4	30.2	33.4
	DB ^{b)}	98.6	124.5	173.1	177.1	175.6	194.5
Whole body	DB	1920.4	1928.4	1921.1	1978.4	1972.3	1964.1
							1924.4

a) Wet weight basis

b) Dry weight basis

Table 4. Changes of fluoride concentration in Antarctic krill muscle during thawing with flowing tap water

(unit : mg $\text{F}^-/\text{kg sample}$)

Thawing time (min)	0	20	40	60	80	100	120
Muscle	WB ^{a)}	17.0	43.6	44.6	47.4	48.1	53.9
	DB ^{b)}	98.6	253.3	259.7	275.7	279.7	313.6
Whole body	DB	1920.4	1975.4	1927.6	1969.9	1928.9	1957.0
							1916.9

a) Wet weight basis

b) Dry weight basis

Table 5. Changes of fluoride concentration in Antarctic krill muscle during microwave thawing

		(unit: mgF ⁻ / kg sample)				
Thawing time (min)		0	1.0	2.0	3.0	4.5
Muscle	WB ^{a)}	17.0	20.1	26.5	30.5	43.1
	DB ^{b)}	98.6	117.0	154.1	177.6	233.5
Whole body DB		1920.4	1919.7	1935.9	1902.0	1924.7

a) Wet weight basis

b) Dry weight basis

된 후의 육질내 최종 불소농도가 저온해동의 경우보다 낮게 나타나고 있어 키틴질부위에 존재하는 불소가 육질로 이동될 때의 불소이동량은 해동속도 및 해동시간이 변수가 되고 있음을 보였으며, 초단파해동방법은 육질로의 불소이동을 최소화시킬 수 있는 한 방법임이 제시되었다.

요 약

냉동크릴의 가공처리와 식용에 필수과정인 해동시, 각질로부터 육질에로의 불소이동속도 및 육질내 불소농도를 상온해동, 저온해동, 유수해동 및 초단파해동 등의 해동방법으로 측정한 결과는 다음과 같다. 해동방법에 따라 키틴질부위의 불소가 육질로 이동하는 불소이동속도와 불소이동량에 차이를 보였고, 해동시간에 따라 육질내 불소농도는 유의적으로 증가하였으며 해동완료 후 육질의 최종 불소농도는 탈각대조군인 냉동크릴 육질의 불소농도보다 2~5배 정도 높은 값을 보였다. 따라서 크릴을 어획한 후에는 즉시 철저한 탈각처리를 통하여 육질로의 불소이동을 최대한 줄여야 하며, 탈각처리를 거치지 않은 생냉동크릴로 운반, 저장, 가공될 경우에는 최적해동방법을 모색하여 해동시의 불소이동을 최소화시켜야 할 것으로 생각되었다.

감사의 말

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구과제의 지원으로 이루어졌으며 지면을 통해 사의를 표합니다.

문 헌

- Budzinski, E., Bykowski, P. and Dutkiewicz, D.: Possibilities of processing and marketing of prod-

ucts made from Antarctic krill. FAO Fisheries Technical Paper, 268(1985)

- Christians, O. and Leinemann, M.: Untersuchungen über fluor in krill. Inf. Fischwirtch, 27(6), 254(1980)
- Soevik, T. and Braekkan, O.R.: Fluoride in Antarctic krill and Atlantic krill. J. Fish. Res. Board Can., 36(11), 1414(1979)
- 함경식, 김길환: 남빙양 새우 체내의 불소이온분포. 남빙양 어장조사 발표 symposium, 국립수산진흥원, 51(1984)
- 김길환, 안병학, 함경식, 박현진: 남빙양크릴의 식품소재 이용에 관한 기초연구. 과학기술처 보고서, BS E697-2453-5(1986)
- Christians, O.: New information of the fluoride in krill. Inf. Fischwirtch, 28(2), 70(1981)
- Christians, O. and Leinemann, M.: Investigations on the migration of fluoride from the shell into the muscle flesh of Antarctic krill (*Euphausia superba* Dana) in dependence of storage temperature and storage time. Arch. Fischwiss., 34(1), 87(1983)
- Christians, O., Schreiber, W. and Manthey, M.: Krill processing and the fluoride problem. Proc. 6th Int. Conf. Food Sci. Tech., 1, 167(1983)
- Jones, H.B. and Greden, A.: Environmental factors in the origin of cancer and estimates of the possible hazard to man. Food Cosmet. Toxicol., 13, 251(1975)
- Underwood, E.J.: Trace elements in human and animal nutrition. 4th ed., Academic, New York, p468(1977)
- A.O.A.C.: Official methods of analysis. 15th ed., Association of official analytical chemists, Washington D.C.(1984)
- Anon: Orion research instruction manual. 2(1982)
- Anon: Fluoride ion selective electrode method. J. AOAC., 58(2), 7A02(1979).
- Dabeka, R.W., Mackenzie, A.D. and Conacher, H.B. S.: Microdiffusion and fluoride-specific electrode determination of fluoride in foods, J. AOAC., 62(5), 1065(1979)
- Decareau, R.V.: Microwave food processing equipment throughout the world, Food Technol., june, 99(1986)
- Bialod, D., Jolion, M. and Legoff, R.: Microwave thawing of food products using associated surface cooling, J. Microwave Power, 13(3), 269(1978)